



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 064 920 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
03.01.2001 Bulletin 2001/01

(51) Int Cl.7: A61K 7/06, A61K 7/48,  
A61K 7/032

(21) Numéro de dépôt: 00401663.0

(22) Date de dépôt: 13.06.2000

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 30.06.1999 FR 9908411

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: Collin, Nathalie  
92330 Sceaux (FR)

(74) Mandataire: Kromer, Christophe  
L'OREAL - D.P.I.,  
6, rue Bertrand Sincholle  
92585 Clichy Cedex (FR)

### (54) Mascara comprenant des polymères filmogènes

(57) L'invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant un polymère cationique, un polymère anionique, une dispersion aqueuse de polyuréthane et au moins une cire.

L'invention concerne aussi un procédé de revête-

ment des fibres kératiniques consistant à appliquer la composition sur les fibres kératiniques.

La composition conduit également à un maquillage homogène, présentant de bonnes propriétés de gainage, d'allongement et de recourbement des cils, ainsi qu'une bonne tenue.

EP 1 064 920 A1

## Description

[0001] La présente invention concerne une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un mélange de polymères filmogènes. L'invention se rapporte également à l'utilisation de cette composition pour le maquillage des fibres kératiniques, ainsi qu'à un procédé de maquillage de ces dernières. La composition et le procédé de maquillage selon l'invention sont plus particulièrement destinés aux fibres kératiniques sensiblement longitudinales d'êtres humains telles que les cils, les sourcils et les cheveux, y compris les faux-cils et les postiches. La composition peut être une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement cosmétique des fibres kératiniques. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.

[0002] Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de façon connue, au moins une cire et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le décrit par exemple le document WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cosmétiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes).

[0003] Pour conférer un effet d'allongement aux cils, le document FR-A-2528699 propose un mascara comprenant des cires et une association de polymère anionique et de polymère cationique. Toutefois, ces compositions ne permettent pas d'obtenir un bon recourbement des cils.

[0004] Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des fibres kératiniques, et notamment des fibres tels que les cils, s'appliquant facilement et conférant un bon recourbement des fibres kératiniques.

[0005] Les inventeurs ont découverts qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant une association particulière de polymères filmogènes.

[0006] Plus précisément, l'invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant au moins un polymère filmogène comprenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique, avantageusement non réticulé, et une dispersion aqueuse de polyuréthane filmogène, ledit polymère anionique et ledit polymère cationique étant différent dudit polyuréthane en dispersion aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une cire.

[0007] La composition selon l'invention s'applique facilement et s'accroche bien sur les fibres kératiniques tels que les cils. On constate que les résultats de maquillage comme le gainage, l'allongement et le recourbement des cils sont obtenus rapidement et facilement après application sur les cils. Le maquillage est confortable pour l'utilisatrice. Le maquillage s'élimine facilement avec les démaquillants classiques.

[0008] L'invention a aussi pour objet un procédé de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, consistant à appliquer sur les fibres kératiniques une composition telle que définie précédemment.

[0009] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour recourber et/ou allonger et/ou gainer les cils et/ou pour obtenir un maquillage rapide et/ou facile à appliquer et/ou de bonne tenue.

[0010] On entend par polymère filmogène un polymère conduisant seul, ou en présence d'agent plastifiant, à un film isolable.

[0011] La composition selon l'invention comprend une dispersion aqueuse de polymère filmogène de polyuréthane. Le polyuréthane utilisé selon l'invention peut être avantageusement choisi parmi les polyester-polyuréthanes et les polyéther-polyuréthanes. Le polyuréthane peut être de préférence un polyuréthane anionique ; dans ce cas, le polymère anionique selon l'invention est différent du polyuréthane anionique en dispersion aqueuse. En outre, le polyuréthane peut être choisi parmi les polyuréthanes aptes à former un film ayant une dureté allant de 10 secondes à 200 secondes.

[0012] Avantageusement, on peut utiliser des polyester-polyuréthanes aptes à former un film ayant une dureté allant de 40 à 200 secondes, et mieux de 50 à 180 secondes. On peut également utiliser des polyéther-polyuréthanes aptes à former un film ayant une dureté allant de 10 à 50 secondes, et mieux de 20 à 45 secondes.

[0013] La dureté du film de polymère est mesurée sur un film obtenu après séchage, durant 24 heures à 30 °C et à 50 % d'humidité relative, d'une couche de 300 µm d'épaisseur (avant séchage) d'une dispersion aqueuse à 28 % de matière sèche desdites particules de polymère radicalaire. La dureté du film est mesurée selon la norme ASTM D-43-66, ou la norme NF-T 30-016 (octobre 1981), à l'aide d'un pendule de Persoz.

[0014] Les particules de polyuréthane dispersées dans le milieu aqueux de la composition ont généralement une taille pouvant aller de 10 nm à 300 nm, et mieux de 20 à 200 nm.

[0015] Comme polyester-polyuréthane, on peut utiliser ceux vendus sous les dénominations "AVALURE UR-425", "AVALURE UR-430", "AVALURE UR-405", "AVALURE UR-410" par la société GOODRICH.

[0016] Comme polyéther-polyuréthane, on peut utiliser ceux vendus sous les dénominations "SANCURE 878", "AVA-

LURE UR-450", "SANCURE 861" par la société GOODRICH.

[0017] Par dispersion aqueuse de polymère, on entend une phase contenant de l'eau et éventuellement un composé soluble dans l'eau, dans laquelle est dispersé directement le polymère sous forme de particules.

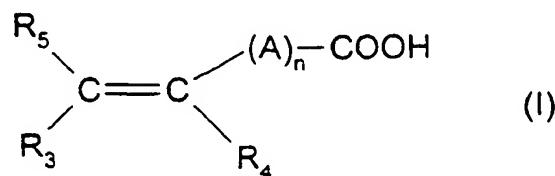
[0018] En pratique, le polyuréthane peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 45 % en poids, préférentiellement de 0,5 % à 35 % en poids, et mieux de 0,5 % à 10 % en poids.

[0019] Selon l'invention, la composition selon l'invention peut contenir tout polymère anionique, de préférence non réticulé, ou cationique connu en soi.

Ces polymères peuvent être utilisés sous forme-solubilisée ou sous forme de dispersions aqueuses de particules solides de polymère.

[0020] Les polymères anioniques généralement utilisés peuvent être des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000.

15 1) Les groupements carboxyliques peuvent être apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule (I) suivante :



25 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>5</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>4</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle ;

30 Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

35 A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels (notamment sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammoniums) et en particulier les produits commercialisés sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF, DARVAN 7 par la société VANDERBILT. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide commercialisés sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

40 B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique. Ces copolymères peuvent être greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956. On peut notamment citer les copolymères comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> par exemple de lauryle (tel que celui commercialisé par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM), de tertiobutyle (LUVIFLEX VBM 70 commercialisé par BASF) ou de méthyle (STEPANHOLD EXTRA commercialisé par STEPAN) et les terpolymères acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/ acrylate de tertiobutyle tel que le produit commercialisé sous la dénomination LUVIMER 100 P par la société BASF.

55 C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée

5        tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$ - ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 commercialisées par la société NATIONAL STARCH.

10      D) les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en  $C_4$ - $C_8$  choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisis parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées ; De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux commercialisés sous les dénominations GANTREZ AN ou ES, AVANTAGE CP par la société ISP.
- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupement acrylamide, méthacrylamide,  $\alpha$ -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

15      Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

20      E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates, - et leurs mélanges.

25      2) Les polymères comprenant les groupements sulfoniques peuvent être des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphtalène sulfonique, acrylamido alkylsulfonique, ou bien encore des polyesters sulfoniques.

30      Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone ;
- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ 500.000 et d'environ 100.000 commercialisés respectivement sous les dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719 ;
- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique commercialisé sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel ;
- les polyesters sulfoniques portant au moins un groupement  $-SO_3M$  avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique. Le copolyester peut être par exemple un copolymère d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement  $-SO_3M$  avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique.

35      45      50      L'acide dicarboxylique peut être choisi parmi l'acide phthalique, l'acide isophthalique, l'acide téraphthalique. Le diol peut être choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, le 1,4-butanediol. Le monomère aromatique bifonctionnel portant le groupement  $-SO_3M$  peut être choisi parmi l'acide sulfoisophthalique, notamment le sel de sodium de l'acide 5-sulfo-isophthalique, l'acide sulfotéraphthalique, l'acide sulfoptthalique, l'acide 4-sulfonaphthalène-2,7-dicarboxylique.

55      55      Comme polyester préféré, on peut utiliser un polyester consistant essentiellement en des unités répétées d'acide isophthalique, de diol et d'acide sulfo-isophthalique, et notamment les sulfopolyesters obtenus par condensation de di-éthyléneglycol, de cyclohexane di-méthanol, d'acide isophthalique, d'acide sulfoisophthalique. Comme polyester sulfonique, on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations AQ55S, AQ 38S, AQ 29S par

la société EASTMAN.

On peut également employer comme polymère anionique l'acide (désoxy)ribonucléique.

5 Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide commercialisés notamment sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle commercialisés notamment sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumrique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés 10 phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifiés commercialisés par exemple sous la dénomination GANTREZ par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle commercialisés sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les copolymères d'acide méthacrylique/ méthacrylate de méthyle / acrylate d'alkyle en C1-C4 / acide acrylique ou méthacrylate d'hydroxyalkyle en C1-C4 commercialisés sous forme de dispersions 15 sous la dénomination AMERHOLD DR 25 par la société AMERCHOL ou sous la dénomination ACUDYNE 255 par la société ROHM & HAAS, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle commercialisés sous la dénomination LUVIMER MAEX ou MAE par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique, les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés par du polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF, les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique commercialisés par exemple sous la dénomination VERSICOL E 5 ou le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination 20 DARVAN 7 par la société VANDERBILT, et leurs mélanges.

25 Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères anioniques non réticulés comme les copolymères méthylvinyléther / anhydride maléique mono estérifiés commercialisés sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide commercialisés sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle commercialisés sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle commercialisés sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle commercialisés sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone / acide acrylique / méthacrylate de lauryl commercialisés sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP et les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique commercialisés par exemple sous la dénomination VERSICOL E 5 OU le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination 30 DARVAN 7 par la société VANDERBILT, et leurs mélanges.

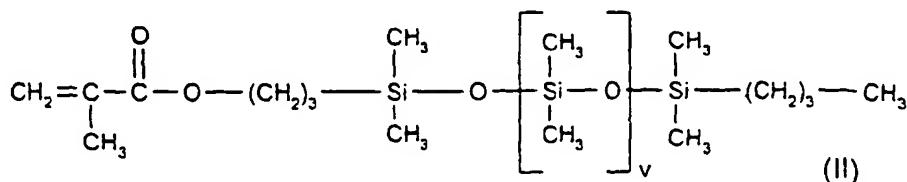
35 Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

40 3) Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

45 [0021] De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicale à partir du mélange de monomères constitué par :

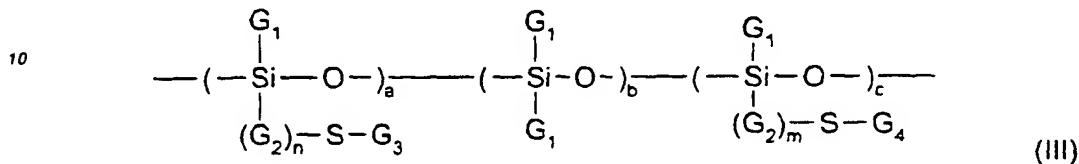
50 a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
 b) 1 à 40% en poids d'acide acrylique ;  
 c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule (II):

50



avec  $v$  étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

5 [0022] Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant :



15 dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ;  $m$  et  $n$  sont égaux à 0 ou 1 ;  $a$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ;  $b$  est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350,  $c$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres  $a$  et  $c$  soit différent de 0.

20 [0023] De préférence, le motif de formule (III) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

25

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  de préférence le radical méthyle ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$ , de préférence un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- 30 -  $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$ , de préférence le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

35 [0024] De préférence, le motif de formule (III) ci-dessus peut également présenter l'ensemble des caractéristiques suivantes :

40

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$ , de préférence un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $c$  est égal zéro.

45 [0025] Des exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur les-  
quels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle tel que le poly(méth)acrylate d'isobutyle.

On utilise particulièrement les polymères siliconés greffés de formule (III) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle et les polymères siliconés greffés de formule (III) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyacrylique.

50 [0026] Selon l'invention, le ou les polymères anioniques peuvent être présents en une teneur allant de 0,01 % à 20 % en poids, de préférence de 0,05 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 7 % en poids, du poids total de la composition.

55 [0027] Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

[0028] De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

[0029] Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

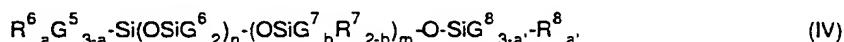
5 [0030] Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 5.10<sup>6</sup> environ, et de préférence comprise entre 10<sup>3</sup> et 3.10<sup>6</sup> environ.

[0031] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, poly-aminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

[0032] Une famille de polymères cationiques est celle des polymères cationiques siliconés. Parmi ces polymères, on peut citer :

10

(a) les polymères siliconés répondant à la formule (IV) suivante :



15

dans laquelle :

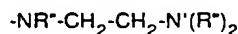
G<sup>5</sup>, G<sup>6</sup>, G<sup>7</sup> et G<sup>8</sup> identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple méthyle, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>

20 a, a', identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0, b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

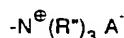
m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

25 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, identiques ou différents, désignent un radical monovalent de formule -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>O<sub>s</sub>R<sup>9</sup>L dans laquelle q est un nombre de 1 à 8, s et t, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou à 1, R<sup>9</sup> désigne un groupement alkylène éventuellement hydroxylé et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

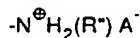
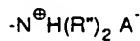
30



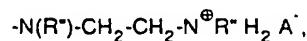
35



40



45

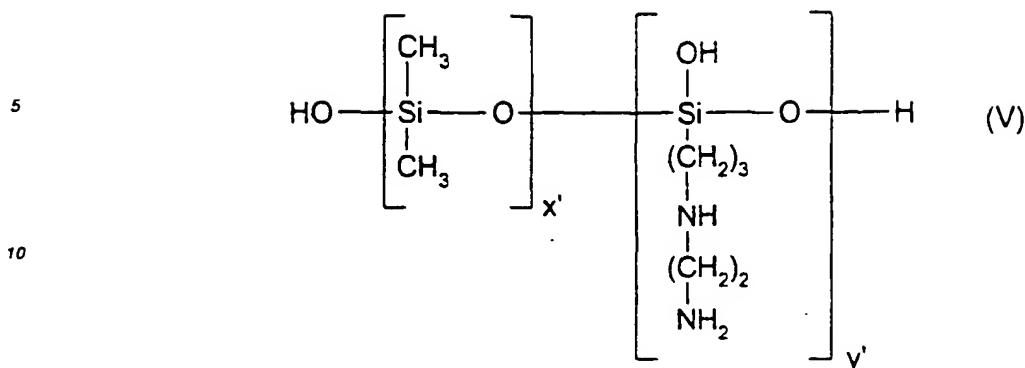


50

dans lesquels R<sup>•</sup> peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A<sup>-</sup> représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

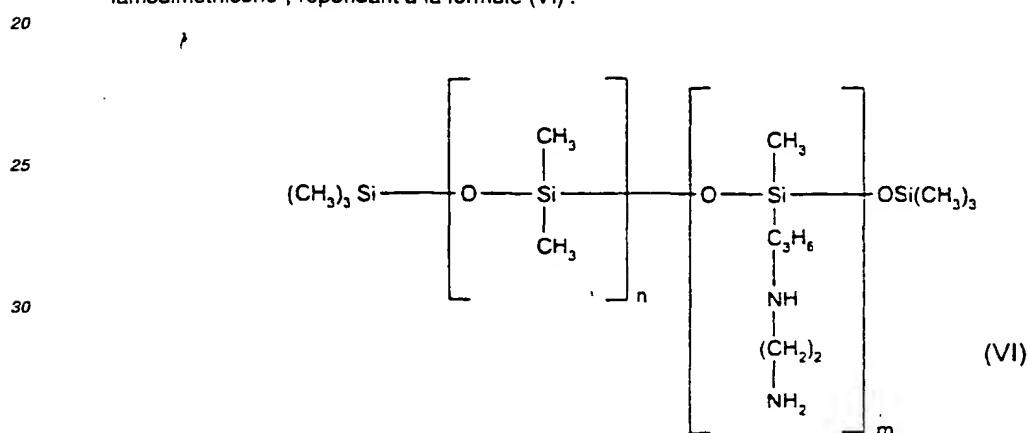
Des produits correspondant à cette définition sont par exemple les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule (V) suivante :

55



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire est compris entre 5 000 et 20 000 environ.

Un produit correspondant à la formule (IV) est le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule (VI) :

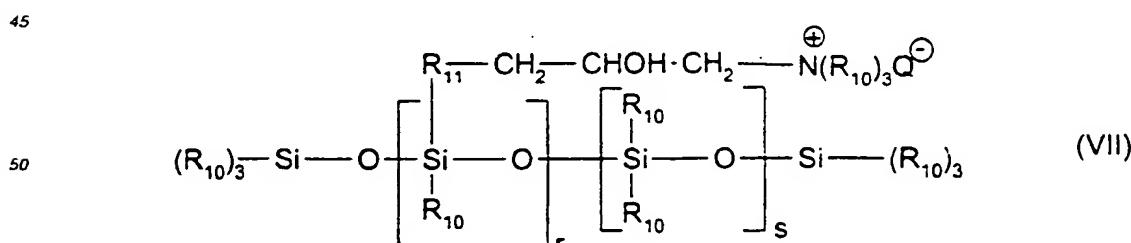


dans laquelle  $n$  et  $m$  ont les significations données ci-dessus pour la formule (IV).

Un produit commercial répondant à cette définition est un mélange (90/10 en poids) d'un polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthyl aminoisobutyle et d'un polydiméthylsiloxane commercialisé sous la dénomination Q2-8220 par la société DOW CORNING.

De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

D'autres polymères répondant à la formule (IV) sont les polymères siliconés répondant à la formule suivante (VII) :



55 dans laquelle :

$R_{10}$  représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{18}$ , par exemple méthyle ;

$R_{11}$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  ;  
 Q<sup>-</sup> est un ion halogénure, notamment chlorure ;  
 r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;  
 s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

5 De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

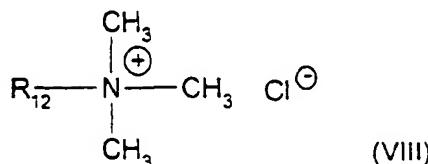
10 (b) les composés de formule :



15 correspondant à la dénomination CTFA "aminobispropyldiméthicone".

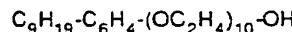
[0033] Un polymère entrant dans cette classe est le polymère commercialisé par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

20 [0034] Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques. On peut utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique comprenant un mélange de produits répondant à la formule (VIII) :



25 dans lequel  $R_{12}$  désigne des radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone, dérivés des acides gras du suif,

30 en association avec un agent de surface non ionique de formule :



35 connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

40 [0035] Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit commercialisé sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (IV), un agent de surface non ionique de formule :  $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 40$  dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :  $C_{12}H_{25}-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 6$  encore dénommé isolaureth-6, et du glycol.

45 [0036] Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n°2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

50 (1) Les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, tels que les produits commercialisés sous la dénomination "Gafquat®" par la Société ISP, comme par exemple Gafquat 734, 755 ou HS100 ou bien le produit dénommé "Copolymère 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573.

55 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose, notamment des hydroxyalkyl(C1-C4) cellulose, comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde (notamment épichlorhydrine) substitué par un groupement

triméthylammonium.

5 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose grefrés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses grefées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthyl ammonium, de méthacrylmidopropyl triméthyl ammonium ou de diméthyldiallylammonium.

10 Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits commercialisés sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

15 10 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 et plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination "Jaguar C.13 S" commercialisé par la Société MEYHALL.

15 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

20 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bisazétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bisinsaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoyés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508.

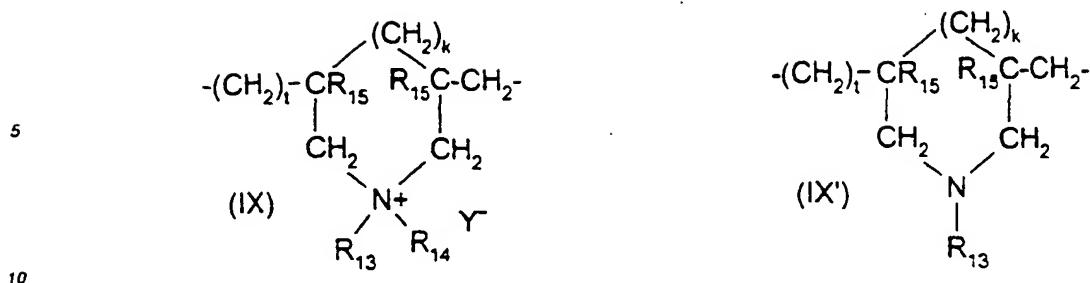
30 (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoyliques polyamines avec des acides polycarboxyliques, suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacetylaminohydroxyalcoyldialcoyliène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

35 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine commercialisés sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

40 (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5:1 et 1,8:1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

45 Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

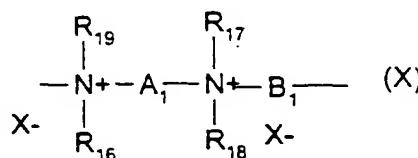
50 (9) les cyclopolymères de méthyl diallyl amine ou de diallyl diméthyl ammonium tels que les homopolymères ou les copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (IX) ou (IX') :



formules dans lesquelles  $k$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1, la somme  $k + t$  étant égale à 1;  $R_{15}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;  $R_{13}$  et  $R_{14}$ , indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ou  $R_{13}$  et  $R_{14}$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle;  $Y^-$  est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

On peut citer par exemple l'homopolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium commercialisé sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société MERCK et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule (X) :



formule (X) dans laquelle :

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

1710

1715

1720

1725

1730

1735

1740

1745

1750

1755

1760

1765

1770

1775

1780

1785

1790

1795

1800

1805

1810

1815

1820

1825

1830

1835

1840

1845

1850

1855

1860

1865

1870

1875

1880

1885

1890

1895

1900

1905

1910

1915

1920

1925

1930

1935

1940

1945

1950

1955

1960

1965

1970

1975

1980

1985

1990

1995

2000

2005

2010

2015

2020

2025

2030

2035

2040

2045

2050

2055

2060

2065

2070

2075

2080

2085

2090

2095

2100

2105

2110

2115

2120

2125

2130

2135

2140

2145

2150

2155

2160

2165

2170

2175

2180

2185

2190

2195

2200

2205

2210

2215

2220

2225

2230

2235

2240

2245

2250

2255

2260

2265

2270

2275

2280

2285

2290

2295

2300

2305

2310

2315

2320

2325

2330

2335

2340

2345

2350

2355

2360

2365

2370

2375

2380

2385

2390

2395

2400

2405

2410

2415

2420

2425

2430

2435

2440

2445

2450

2455

2460

2465

2470

2475

2480

2485

2490

2495

2500

2505

2510

2515

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

2555

2560

2565

2570

2575

2580

2585

2590

2595

2600

2605

2610

2615

2620

2625

2630

2635

2640

2645

2650

2655

2660

2665

2670

2675

2680

2685

2690

2695

2700

2705

2710

2715

2720

2725

2730

2735

2740

2745

2750

2755

2760

2765

2770

2775

2780

2785

2790

2795

2800

2805

2810

2815

2820

2825

2830

2835

2840

2845

2850

2855

2860

2865

2870

2875

2880

2885

2890

2895

2900

2905

2910

2915

2920

2925

2930

2935

2940

2945

2950

2955

2960

2965

2970

2975

2980

2985

2990

2995

3000

3005

3010

3015

3020

3025

3030

3035

3040

3045

3050

3055

3060

3065

3070

3075

3080

3085

3090

3095

3100

3105

3110

3115

3120

3125

3130

3135

3140

3145

3150

3155

3160

3165

3170

3175

3180

3185

3190

3195

3200

3205

3210

3215

3220

3225

3230

3235

3240

3245

3250

3255

3260

3265

3270

3275

3280

3285

3290

3295

3300

3305

3310

3315

3320

3325

3330

3335

3340

3345

3350

3355

3360

3365

3370

3375

3380

3385

3390

3395

3400

3405

3410

3415

3420

3425

3430

3435

3440

3445

3450

3455

3460

3465

3470

3475

3480

3485

3490

3495

3500

3505

3510

3515

3520

3525

3530

3535

3540

3545

3550

3555

3560

3565

3570

3575

3580

3585

3590

3595

3600

3605

3610

3615

3620

3625

3630

3635

3640

3645

3650

3655

3660

3665

3670

3675

3680

3685

3690

3695

3700

3705

3710

3715

3720

3725

3730

3735

3740

3745

3750

3755

3760

3765

3770

3775

3780

3785

3790

3795

3800

3805

3810

3815

3820

3825

3830

3835

3840

3845

3850

3855

3860

3865

3870

3875

3880

3885

3890

3895

3900

3905

3910

3915

3920

3925

3930

3935

3940

3945

3950

3955

3960

3965

3970

3975

3980

3985

3990

3995

4000

4005

4010

4015

4020

4025

4030

4035

4040

4045

4050

4055

4060

4065

4070

4075

4080

4085

4090

4095

4100

4105

4110

4115

4120

4125

4130

4135

4140

4145

4150

4155

4160

4165

4170

4175

4180

4185

4190

4195

4200

4205

4210

4215

4220

4225

4230

4235

4240

4245

4250

4255

4260

4265

4270

4275

4280

4285

4290

4295

4300

4305

4310

4315

4320

4325

4330

4335

4340

4345

4350

4355

4360

4365

4370

4375

4380

4385

4390

4395

4400

4405

4410

4415

4420

4425

4430

4435

4440

4445

4450

4455

4460

4465

4470

4475

4480

4485

4490

4495

4500

4505

4510

4515

4520

4525

4530

4535

4540

4545

4550

4555

4560

4565

4570

4575

4580

4585

4590

4595

4600

4605

4610

4615

4620

4625

4630

4635

4640

4645

4650

4655

4660

4665

4670

4675

4680

4685

4690

4695

4700

4705

4710

4715

4720

4725

4730

4735

4740

4745

4750

4755

4760

4765

4770

4775

4780

4785

4790

4795

4800

4805

4810

4815

4820

4825

4830

4835

4840

4845

4850

4855

4860

4865

4870

4875

4880

4885

4890

4895

4900

4905

4910

4915

4920

4925

4930

4935

4940

4945

4950

4955

4960

4965

4970

4975

4980

4985

4990

4995

5000

5005

5010

5015

5020

5025

5030

5035

5040

5045

5050

5055

5060

5065

5070

5075

5080

5085

5090

5095

5100

5105

5110

5115

5120

5125

5130

5135

5140

5145

5150

5155

5160

5165

5170

5175

5180

5185

5190

5195

5200

5205

5210

5215

5220

5225

5230

5235

5240

5245

5250

5255

5260

5265

5270

5275

5280

5285

5290

5295

5300

5305

5310

5315

5320

5325

5330

5335

5340

5345

5350

5355

5360

5365

5370

5375

5380

5385

5390

5395

5400

5405

5410

5415

5420

5425

5430

5435

5440

5445

5450

5455

5460

5465

5470

5475

5480

5485

5490

5495

5500

5505

5510

5515

5520

5525

5530

5535

5540

5545

5550

5555

5560

5565

5570

5575

5580

5585

5590

5595

5600

5605

5610

5615

5620

5625

5630

5635

5640

5645

5650

5655

5660

5665

5670

5675

5680

5685

5690

5695

5700

5705

5710

5715

5720

5725

5730

5735

5740

5745

5750

5755

5760

5765

5770

5775

5780

5785

5790

5795

5800

5805

5810

5815

5820

5825

5830

5835

5840

5845

5850

5855

5860

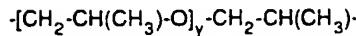
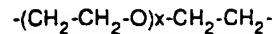
5865

5870

5875

5880

5885



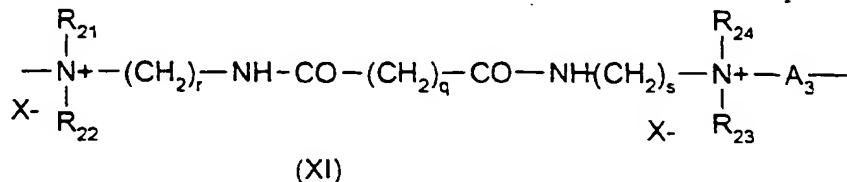
où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

10                   b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;  
c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH-Y-NH-}$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent  
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  ;  
15                   d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH-CO-NH-}$ .

De préférence, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

20                   Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000. Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

25                   (11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (XI) :

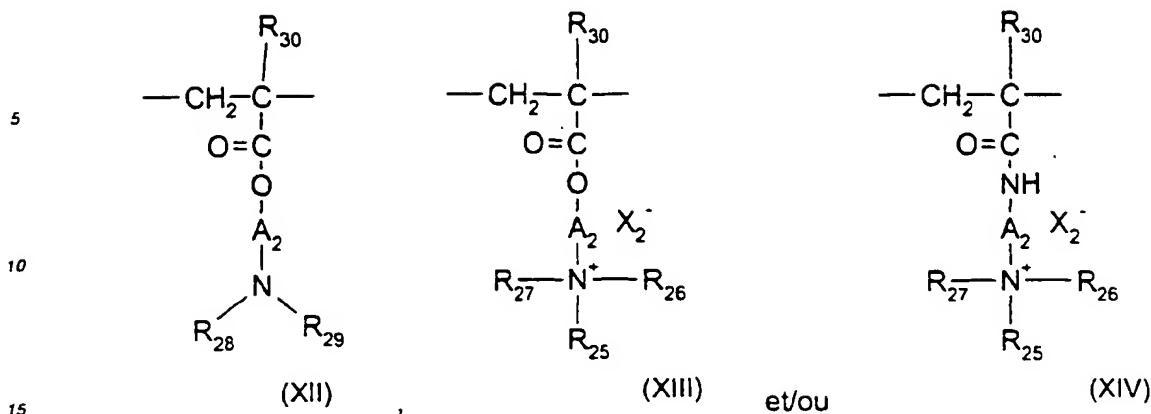


35                   formule dans laquelle :

R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub> et R<sub>24</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ , où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub> et R<sub>24</sub> ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène, r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34, X désigne un atome d'halogène, A<sub>3</sub> désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ .

40                   De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324. On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" commercialisés par la société Miranol.

45                   (12) les homopolymères ou copolymères dérivés des acides acrylique ou méthacrylique et comportant des motifs de formules (XII), (XIII), (XIV) suivants :



dans lesquels les groupements R<sub>30</sub> désignent indépendamment H ou CH<sub>3</sub>,

20

les groupements A<sub>2</sub> désignent indépendamment un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

les groupements R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub>, identiques ou différents, désignent indépendamment un groupe alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,

les groupements R<sub>28</sub> et R<sub>29</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone,

25

X<sub>2</sub><sup>-</sup> désigne un anion, par exemple méthosulfate ou halogénure, tel que chlorure ou bromure.

Le ou les comonomères utilisables dans la préparation des copolymères correspondants appartiennent à la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués à l'azote par des alcoyle inférieurs, des esters d'alcoyles, des acides acrylique ou méthacrylique, la vinylpyrrolidone ou des esters vinyliques.

30

(13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations LUVIQUAT® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

35

(14) Les polyamines comme le Polyquart H commercialisé par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

40

(15) Les polymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthyl ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/ chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE® SC 95 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

45

50

[0037] D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyurétylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

[0038] Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les cyclopolymères, en particulier les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000, commercialisés sous les dénominations « MERQUAT® 550 » et « MERQUAT® S » par la Société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus particulièrement le polymère commercialisé sous la dénomination « JAGUAR® C13S » par la Société MEYHALL, et les polyaminoamides de la famille (6) décrits ci-dessus.

55

[0039] Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères cationiques sous forme de latex ou de pseudo-latex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

[0040] Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent être présents en une teneur allant de 0,01% à 20% en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 5 % en poids, du poids total de la composition.

[0041] Le rapport charge cationique du(es) polymère(s) cationique(s) / charge anionique du(es) polymère(s) anionique(s) exprimée en meq./g est généralement compris entre 0,25 et 5, de préférence entre 0,5 et 2 et encore plus préférentiellement entre 0,75 et 1,25.

[0042] La charge cationique est le nombre d'atome d'amine quaternaire, tertiaire, secondaire ou primaire par gramme de polymère.

[0043] Avantageusement, le polymère cationique peut être une hydroxyalkyl(C1-C4)cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, notamment une hydroxyéthylcellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine ; le polymère anionique peut être un polyméthacrylate de sodium.

[0044] La composition selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins une cire. La cire peut être choisie parmi les cires d'origine animale, les cires d'origine végétale, les cires d'origine minérale, les cires synthétiques et les fractions diverses de cires d'origine naturelle. Les cires peuvent être présentes en une teneur allant de 2 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 % à 30 % en poids, et mieux de 10 % à 25 % en poids.

[0045] Avantageusement, la cire peut être choisie parmi les cires (I) ayant un point de fusion allant de 70 °C à 110 °C. Ces cires ont notamment une pénétrabilité à l'aiguille allant de 1 à 7, 5. La pénétrabilité à l'aiguille des cires est déterminée selon la norme française NF T 60-123 ou la norme américaine ASTM D 1321, à la température de 25 °C. Selon ces normes, la pénétrabilité à l'aiguille est la mesure de la profondeur, exprimée en dixièmes de millimètre, à laquelle une aiguille normalisée, pesant 2,5 g disposée dans un équipage mobile pesant 97,5 g et placée sur la cire à tester, pendant 5 secondes, pénètre dans la cire.

[0046] Les cires (I) peuvent par exemple être choisies notamment parmi la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire d'Ouricuri, la cire de Candellila, les cires de Monatan, la cire de canne à sucre, certaines cires de polyéthylène qui répondent aux critères des cires (I).

[0047] Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre une quantité de cires (I) allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 10 % en poids.

[0048] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, la composition peut comprendre au moins une cire (Ia) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 70 °C et inférieur à 83 °C et/ou une cire (Ib) ayant un point de fusion allant de 83 °C à 110 °C.

[0049] Comme cire (Ia), on peut par exemple citer la cire de son de riz ou la cire de Candelilla. Comme cire (Ib), on peut citer par exemple la cire de Carnauba, la cire d'Ouricuri, les cires de Montan. On utilise de préférence la cire de Carnauba.

[0050] Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre un mélange de cires (I) contenant au moins une première cire (Ia) et au moins une deuxième cire (Ib) telles que définies précédemment.

[0051] Ledit mélange de cires (I) peut comprendre de 5 % à 50 % en poids de cire (Ia), par rapport au poids total dudit mélange de cires (I), et de 50 % à 95 % en poids de cire (Ib).

[0052] La composition peut comprendre, en outre, au moins une cire (II), dite cire molle, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 45 °C et inférieur à 70 °C. La cire (II) peut avantageusement avoir une pénétrabilité à l'aiguille supérieure à 7,5, et de préférence inférieure ou égale à 217, mesurée selon les conditions définies précédemment pour les cires (I). Cette cire (II) permet notamment d'assouplir le revêtement déposé sur les cils.

[0053] Ces cires (II) peuvent être notamment choisies parmi la cire d'abeilles, les cires de lanoline, les cires de paraffine, les cires de cérasine, les cires microcristallines, les ozokérites, les spermaceti, certaines cires de polyéthylène de poids moléculaire tel qu'elles répondent aux critères des cires II, les huiles végétales hydrogénées.

[0054] Parmi les huiles végétales hydrogénées, on peut citer les cires de jojoba hydrogénées et les huiles hydrogénées qui sont obtenues par hydrogénéation catalytique de corps gras composés de chaîne grasse linéaire ou non en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> et qui ont les qualités correspondant à la définition des cires. On peut citer notamment l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coton hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et la lanoline hydrogénée.

[0055] Avantageusement, la cire (I) et la cire (II) peuvent être présentes dans la composition selon un rapport pondéral cire (I) / cire (II) pouvant aller de 0,2 à 1, et de préférence de 0,4 à 0,7.

[0056] La composition peut contenir, en outre, au moins un polymère filmogène non-ionique, différent du polymère de (méth)acrylate défini précédemment, en une teneur pouvant aller de 0 % à 15 % en poids (notamment 0,1 % à 15 % en poids), par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 % à 10 % en poids.

[0057] Comme polymère filmogène non-ionique, on peut par exemple citer les

- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropyl éthylcellulo-

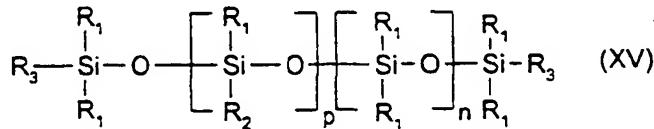
se, l'éthylhydroxyéthyl-cellulose ;

- les polymères ou copolymères d'esters acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; l'alcool polyvinyle ;
- 5 - les polyesters, les polyamides, et les résines époxyesters ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
- et leurs mélanges.

10 [0058] La composition peut comprendre avantageusement une silicone polyoxyalkylénée, notamment choisie parmi les silicones comprenant une chaîne polyoxyalkylénée pendante ou terminale, ou bien encore un bloc polyoxyalkyléné. Comme chaîne ou bloc polyoxyalkylénée, on peut notamment citer les chaînes ou blocs polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés.

15 [0059] La silicone polyoxyalkylénée peut être notamment choisie parmi les composés de formule générale (XV) :

20



formule dans laquelle :

- 25 -  $\text{R}_1$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  ou un radical phényle,
- $\text{R}_2$ , identique ou différent, représente  $\text{R}_1$  ou  $\text{A} = -(\text{C}_x\text{H}_{2x})_a - (\text{OC}_2\text{H}_4)_b - (\text{OC}_3\text{H}_6)_b - \text{OR}_4$ ,
- $\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent  $\text{R}_1$  ou  $\text{A}$ , avec  $\text{R}_2$  différent de  $\text{R}_3$  quand  $\text{R}_2 = \text{A}$  ou  $\text{R}_3 = \text{A}$ ,
- $\text{R}_4$ , identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical acyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
- 30 -  $n$  varie de 0 à 1000,
- $p$  varie de 1 à 50,
- $a$  varie de 0 à 50,
- $b$  varie de 0 à 50,
- 35 -  $a + b$  est supérieur ou égal à 1,
- $x$  varie de 1 à 5,
- le poids moléculaire moyen en nombre étant supérieur ou égal à 900 et de préférence compris entre 2000 et 75000,
- et leurs mélanges.

40 [0060] De préférence, la silicone polyoxyalkylénée peut être un (di)méthicone copolyol.

[0061] De façon préférentielle, on utilise les silicones polyoxyalkylénées de formule générale (XV) qui répondent à au moins une des, et de préférence à toutes les, conditions suivantes :

- 45 -  $\text{R}_1$  désigne le radical méthyle,
- $\text{R}_2 = \text{A}$ ,
- $\text{R}_3 = \text{R}_1$ ,
- $\text{R}_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical acétyle, et de préférence hydrogène,
- $p$  varie de 8 à 20,
- $a$  est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30,
- 50 -  $b$  est compris entre 5 et 40 et de préférence entre 15 et 30,
- $x$  est égal à 2 ou 3,
- $n$  varie de 20 à 600, de préférence de 50 à 500 et encore plus particulièrement de 100 à 300,
- et leurs mélanges.

55 De telles silicones sont par exemple décrites dans le brevet US-4,311,695 qui est inclus à titre de référence.

[0062] Des silicones polyoxyalkylénées ont en particulier été présentés par la société DOW CORNING lors du 17ème congrès international de l'I.F.S.C.C. d'octobre 1992 et rapportés dans l'article "Water-soluble dimethicone copolyol waxes for personal care industry" de Linda Madore et al., pages 1 à 3. On peut également utiliser celles décrites dans

la demande EP-A-331833 dont le contenu est inclus dans la présente demande à titre de référence.

Ces silicones polyoxyalkylénées sont des polydiméthylsiloxanes (PDMS) comportant une ou plusieurs fonctions éthers, solubles dans l'eau (oxyalkylène, notamment oxyéthylène et/ou oxypropylène).

De telles silicones polyoxyalkylénées sont notamment vendues par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination

5 ABIL B8851, ABIL B88183, ABIL WE09, ABIL EM90, ABIL EM97. On peut citer aussi les composés KF 351 à 354 et KF 615 A vendus par la société SHIN ETSU ou la DMC 6038 de la société WACKER. Les dérivés de diméthicones copolys utilisables peuvent être en particulier les diméthicones copolys à groupement phosphate, sulfate, chlorure de myristamide propyldiméthylammonium, stéarate, amine, glycomodifié, etc. On peut utiliser comme dérivés de diméthicones copolys notamment les composés vendus par la société SILTECH sous la dénomination Silphos A100, 10 Siltech amine 65, Silwax WDIS, myristamido silicone quat, ou par la société PHOENIX sous la dénomination Pecosil PS 100.

[0063] On peut également utiliser les dérivés vendus par la société WACKER sous la dénomination BELSIL DMC6031, ou par la société DOW CORNING sous la dénomination 2501 cosmetic wax.

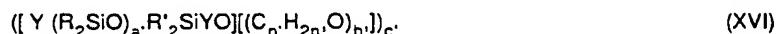
[0064] Avantageusement, la silicone polyoxyalkylénée peut être non ionique.

15 [0065] Les silicones polyoxyalkylénées les plus particulièrement préférées sont par exemple celles vendues par la société DOW CORNING sous la dénomination commerciale Q2-5220 et par la société RHONE POULENC sous la dénomination MIRASIL DMCO.

[0066] Lorsque le polymère anionique est une silicone, la silicone polyoxyalkylénée selon l'invention sera différente dudit polymère anionique et par exemple une silicone non ionique. A titre d'exemple particulier, le polymère anionique 20 peut être une diméthicone copolyol à groupement phosphate comme le Pecosil PS100 et la silicone polyoxyéthylénée, une diméthicone copolyol non ionique comme l'ABIL EM 90 ou EM 97.

[0067] Lorsque la silicone polyoxyalkylénée comprend au moins un bloc polyoxyalkyléné, on peut utiliser des copolymères blocs linéaires polysiloxane-polyoxyalkylène, et notamment ceux répondant à la formule générale (XVI) suivante :

25



dans laquelle :

30

- R et R' identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
- n' est un nombre entier compris entre 2 et 4,
- a' est un nombre entier supérieur ou égal à 5,
- 35 - b' est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- c' est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,
- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de 40 chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10.000,
- les blocs siloxane représentent de 10% environ à 90% environ en poids du copolymère bloc,
- le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3.000,
- et leurs mélanges.

45

[0068] Les radicaux R et R' sont plus préférentiellement choisis dans le groupe comprenant les radicaux alkyle comme par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle; les radicaux aryle comme par exemple phényle, naphtyle; les radicaux aralkyle comme par exemple benzyle, phényléthyle; les radicaux tolyle, xylle et cyclohexyle.

50

[0069] Le radical divalent Y est de préférence -R'', -R''-CO-, -R''-NHCO-, -R''-NH-CO-NH-R'''-NHCO ou -R''-OCONH-R'''-NHCO-, où R'' est un groupe alkylène divalent comme par exemple l'éthylène, le propylène ou le butylène et R''' est un groupe alkylène divalent ou un groupe arylène divalent comme -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- ou -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

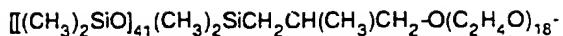
Encore plus préférentiellement Y représente un radical alkylène divalent, plus particulièrement le radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

55

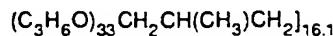
[0070] La préparation des copolymères blocs mis en oeuvre selon la présente invention est notamment décrite dans la demande européenne EP 0 492 657 A1.

[0071] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le copolymère bloc est choisi parmi les copolymères

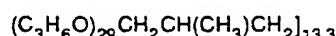
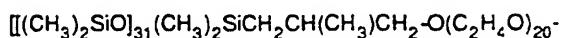
suivants :



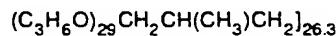
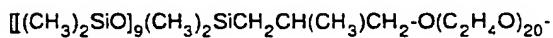
5



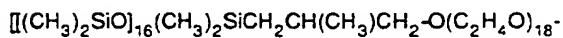
10



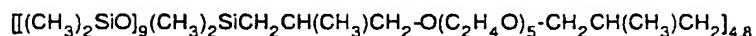
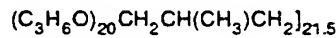
15



20



25



30 [0072] Les valeurs décimales correspondent à des mélanges de composés de formule (XVI) et de valeur c' différent.  
 [0073] Les agents siliconés utilisés dans les compositions de l'invention peuvent être hydrosolubles ou liposolubles.  
 [0074] Dans la composition selon l'invention, la silicone polyoxyalkylénée peut être présente en une teneur allant de 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 1,5 % en poids.  
 [0075] La composition peut comprendre de 10 à 30% de silicone polyoxyalkylénée en poids par rapport au poids total de polymère filmogène.

35 [0076] La composition selon l'invention peut comprendre de l'eau et se présenter sous la forme de dispersion cire-dans-eau, eau-dans cire, huile-dans-eau et eau-dans-huile. La teneur en eau dans la composition peut aller de 1 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 10 à 80 % en poids.  
 [0077] La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une huile volatile. On entend par "huile volatile" une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée, autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à température ambiante.

40 [0078] On peut notamment utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante et pression atmosphérique ayant par exemple une tension de vapeur, à pression et température ambiante > 0 mm de Hg (0 Pa) et en particulier allant de 10<sup>-3</sup> à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40.000 Pa), à condition que la température d'ébullition soit supérieure à 30°C. Ces huiles volatiles sont favorables à l'obtention d'un film à propriétés "sans transfert" total et de bonne tenue. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur la peau, les muqueuses, les phanères. Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.  
 [0079] On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles préférées convenant pour la composition selon l'invention sont en particulier les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les isoalcanes en C8-C16 (ou isoparaffines) et les esters ramifiés en C8-C16 comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'iso-hexadécane, le néo-pentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées.

45 [0080] Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones cycliques et volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes (8 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s), telles que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, les silicones linéaires volatiles telles que l'octaméthyltrisiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, le décaméthyltétra-

siloxane, ou bien encore les huiles volatiles fluorées telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

[0081] L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 80 % en poids (notamment de 1 % à 80 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 65 % en poids (notamment de 1 % à 65 %).

[0082] La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

[0083] Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- 10 - les huiles hydrocarbonées d'origine animale telle que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïques ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, d'avocat, d'olive ou de germes de céréales de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de beurre de karité ;
- 15 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ;
- les esters et les éthers de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononylique, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyldodécyle ; les esters de polyols comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisonanoate de diéthylène glycol et les esters du pentaérythritol ;
- 20 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylque, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide bénénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ;
- 25
- 30

et leurs mélanges.

[0084] Les huiles de silicium non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des huiles de faible viscosité telles que les polysiloxanes linéaires dont le degré de polymérisation est de préférence de 6 à 2000 environ. On peut citer, par exemple, les polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité supérieure à 10 mPa.s, les phényle diméthicones, les phényle triméthicones, les polyphénylemethylsiloxanes et leurs mélanges.

[0085] Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

[0086] Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 50 % en poids (notamment 0,1 à 50 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 % à 20 %).

[0087] La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

[0088] Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- 50 - parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylque ou cétostéarylque polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.
- 55

[0089] On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

[0090] La composition peut également comprendre au moins une matière colorante comme les composés pulvérulents, par exemple à raison de 0,01 à 25 % du poids total de la composition. Les composés pulvérulents peuvent être

choisis parmi les pigments et/ou les nacres et/ou les charges habituellement utilisés dans les mascaras.

[0091] Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

[0092] Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

[0093] Les charges peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Comme charge, on peut notamment utiliser :

- le talc qui est un silicate de magnésium hydraté utilisé sous forme de particules généralement inférieures à 40 microns,
- les micas qui sont des aluminosilicates de compositions variées se présentant sous la forme d'écaillles ayant des dimensions de 2 à 200 microns, de préférence de 5 à 70 microns et une épaisseur comprise entre 0,1 à 5 microns, de préférence de 0,2 à 3 microns, ces micas pouvant être d'origine naturelle telle que la muscovite la margarite, la roscoelite, la lipidlithe, la biotite ou d'origine synthétique,
- l'amidon en particulier l'amidon de riz,
- le kaolin qui est un silicate d'aluminium hydraté qui se présente sous la forme de particules de forme isotrope ayant des dimensions généralement inférieures à 30 microns,
- les oxydes de zinc et de titane généralement utilisés sous la forme de particules ayant des dimensions ne dépassant pas quelques microns,
- le carbonate de calcium, le carbonate ou l'hydrocarbonate de magnésium,
- la cellulose microcristalline,
- la silice,
- les poudres de polymères synthétiques tels que le polyéthylène, les polyesters (l'isophtalate ou le téréphthalate de polyéthylène), les polyamides tels que ceux vendus sous la dénomination commerciale de "Nylon" ou de "Téflon" et les poudres de silicone.

[0094] La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les huiles, les silicones, les épaississants, les vitamines, les protéines, les céramides, les plastifiants, les agents de cohésion ainsi que les agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique, les émollients, les conservateurs.

[0095] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0096] La composition selon l'invention peut être préparée selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

[0097] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### Exemple 1 :

[0098] On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Cire de carnauba	7 g
- Cire d'abeille	8 g
- Cire de son de riz	7 g
- Cire de candelilla	2,5 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3	0,2 g
- Triéthanolamine	2,4 g
- Acide stéarique	5,4 g
- Polymères non-ioniques hydrosolubles	1,72 g
- polyester-polyuréthane en dispersion aqueuse AVALURE UR 405 de GOODRICH	1,75 g MA
- Diméthicone copolyol (Q2-5220 de DOW-CORNING)	0,2 g
- Polyméthacrylate de sodium (Darvan 7 de la société VANDERBILT)	0,25 g MA
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine (JR 400 de la société UNION CARBIDE)	0,1 g

- Pigments 6 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

5 [0099] La composition permet d'obtenir un maquillage rapidement : les cils sont bien allongés et recourbés. Le maquillage obtenu est confortable et présente une bonne tenue dans le temps.

**Exemple 2 :**

10 [0100] On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Cire de carnauba 7 g
- Cire d'abeille 6 g
- Huile de jojoba hydrogénée 2 g
- 15 - Cire de son de riz 7 g
- Cire de candelilla 2,5 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 0,2 g
- Triéthanolamine 2,4 g
- Acide stéarique 5,4 g
- 20 - Polymères non-ioniques hydrosolubles 1,72 g
- polyéther-polyuréthane en dispersion aqueuse AVALURE UR 450 de GOODRICH 1,9 g MA
- Polyméthacrylate de sodium (Darvan 7 de la société VANDERBILT) 0,25 g MA
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamine (JR 400 de la société UNION CARBIDE) 0,1 g
- 25 - Pigments 6 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

30 [0101] Le mascara s'applique facilement sur les cils et confèrent à ceux-ci un bon recouvrement et un bon allongement.

**Revendications**

- 35 1. Composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant au moins un polymère filmogène comprenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique, avantageusement non réticulé, et une dispersion aqueuse de polyuréthane filmogène, ledit polymère anionique et ledit polymère cationique étant différent dudit polyuréthane en dispersion aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une cire.
- 40 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polyuréthane est un polyuréthane anionique.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polyuréthane est choisi parmi les polyester-polyuréthanes et les polyéther-polyréthanes.
- 45 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane est apte à former un film ayant une dureté allant de 10 secondes à 200 secondes.
- 50 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane est choisi parmi les polyester-polyuréthanes aptes à former un film ayant une dureté allant de 40 à 200 secondes, et mieux de 50 à 180 secondes.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane est choisi parmi les polyéther-polyuréthanes aptes à former un film ayant une dureté allant de 10 à 50 secondes, et mieux de 20 à 45 secondes.
- 55 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyuréthane est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 45 % en poids, préférentiellement de 0,5 % à 35 % en poids, et mieux de

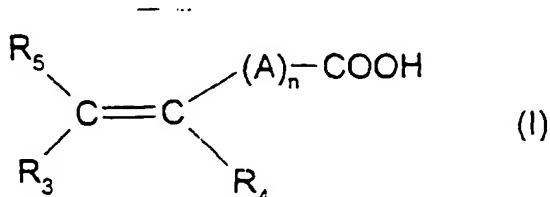
0,5 % à 10 % en poids.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi :

5

- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés de formule (I) :

10



dans laquelle  $n$  est un nombre entier de 0 à 10,  $A$  désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque  $n$  est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre,  $R_5$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle,  $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle,  $R_4$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement  $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ , phényle ou benzyle.

- benzyle,
- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique, et les polyesters sulfoniques,
- et leurs mélanges.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

30

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques ;

B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en  $C_1-C_4$  et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en  $C_1-C_{20}$ ;

40

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ;

45

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumrique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;

## E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates,

54

F) l'acide désoxyribonucléique :

G) les copolymères d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement  $-\text{SO}_2\text{M}$  avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion am-

monium  $\text{NH}_4^+$  ou un ion métallique ;

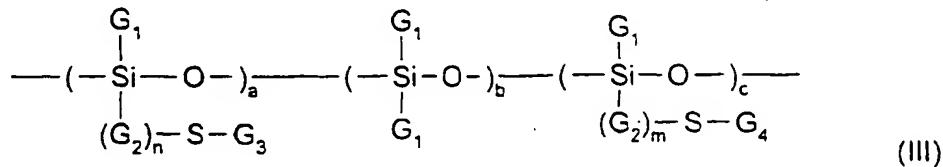
- et leurs mélanges.

5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

- les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ;
- les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumrique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle ;
- les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle ;
- les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/méthacrylate de lauryle ;
- les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique ;
- les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/polycarbonate de di-éthylèneglycol ;
- les sulfopolysters obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, de cyclohexane di-méthanol, d'acide isophthalique, d'acide sulfoisophthalique,
- et leurs mélanges.

25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi les polymères anioniques de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale.

30 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (III) suivant :



45 dans lequel les radicaux  $\text{G}_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $\text{G}_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ;  $\text{G}_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $\text{G}_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ;  $m$  et  $n$  sont égaux à 0 ou 1 ;  $a$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ;  $b$  est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350,  $c$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres  $a$  et  $c$  soit différent de 0.

50 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le motif de formule (III) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $\text{G}_1$  désignent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $\text{G}_2$  représentent un radical divalent en  $\text{C}_1\text{-C}_3$  ;
- $\text{G}_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $\text{G}_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ;

14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que le motif de formule (III) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polyamidoamines et leurs mélanges.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est un polyméthacrylate de sodium.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique est une hydroxyalkyl(C1-C4)cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique est présent en une teneur allant de 0,01% à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 5 % en poids, du poids total de la composition.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en poids et encore plus préférentiellement 0,1 % à 7 % en poids.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 2 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 % à 30 % en poids, et mieux de 10 % à 25 % en poids.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire comprend au moins une cire (I) ayant un point de fusion allant de 70 °C à 110 °C.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que la cire (I) est présente en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire comprend au moins une cire (II) ayant un point de fusion supérieur ou égal à 45 °C et inférieur à 70 °C.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la cire (II) est présente selon un rapport pondéral cire (I)/cire (II) allant de 0,2 à 1.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins une silicone polyoxyalkylénée.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un diméthicone copolyol.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins un polymère filmogène non-ionique différent du polymère de polyuréthane.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, de l'eau en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et

mieux de 10 à 80 % en poids.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'elle est sous forme d'une émulsion cire-dans-eau, eau-dans-cire, huile-dans-eau, eau-dans-huile.  
5
30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins une huile volatile.  
10
31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins un tensioactif émulsionnant.
32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que le tensioactif émulsionnant est présent en une teneur allant de 2 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.  
15
33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un additif choisi dans le groupe formé par les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les huiles, les épaississants, les protéines, les céramides, les plastifiants, les agents de cohésion, les agents alcalinisants ou acidifiants, les charges, les pigments, les émollients, les conservateurs, et leurs mélanges.  
20
34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition à appliquer sur un maquillage, une composition de traitement cosmétique des fibres kératiniques.  
25
35. Procédé de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 34.
36. Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 34 pour recourber et/ou allonger et/ou gainer les cils et/ou pour obtenir un maquillage rapide et/ou facile à appliquer et/ou de bonne tenue.  
30

35

40

45

50

55



## Office européen des brevets

## RAPPORT PARTIEL DE RECHERCHE EUROPEENNE

qui selon la règle 45 de la Convention sur le brevet européen est considéré, aux fins de la procédure ultérieure, comme le rapport de la recherche européenne

Numéro de la demande

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)		
Y	US 5 753 215 A (MONDET JEAN ET AL) 19 mai 1998 (1998-05-19) * abrégé * * colonne 1, ligne 24 - ligne 32 * * colonne 1, ligne 50 - ligne 55 * * colonne 6, ligne 49 - ligne 52 * * colonne 6, ligne 61 - ligne 64 * * exemple 26 * — EP 0 637 600 A (OREAL) 8 février 1995 (1995-02-08) * abrégé * * page 3, ligne 15 - ligne 18 * * page 7, ligne 27 - ligne 29 * * page 7, ligne 47 - ligne 53 * * exemples 6-9 * — —/—	1-10, 15-36	A61K7/06 A61K7/48 A61K7/032		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)		
			A61K		
<b>RECHERCHE INCOMPLÈTE</b>					
La division de la recherche estime que la présente demande de brevet, ou une ou plusieurs revendications, ne sont pas conformes aux dispositions de la CBE au point qu'une recherche significative sur l'état de la technique ne peut être effectuée, ou seulement partiellement, au regard de ces revendications.					
Revendications ayant fait l'objet d'une recherche complète:					
Revendications ayant fait l'objet d'une recherche incomplète:					
Revendications n'ayant pas fait l'objet d'une recherche:					
Raison pour la limitation de la recherche:					
voir feuille supplémentaire C					
—/—					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
LA HAYE	4 octobre 2000	Cielen, E			
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b>					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date				
A : améne-plan technologique	D : cité dans la demande				
O : divulgation non écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	6 : membre de la même famille, document correspondant				

Office européen  
des brevetsRECHERCHE INCOMPLETE  
FEUILLE SUPPLEMENTAIRE C

Numéro de la demande

EP 00 40 1663

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches incomplètes:  
1-36

## Raison pour la limitation de la recherche:

Les revendications présentes 1-36 ont trait à une composition et son utilisation définis (entre autres) au moyen des paramètres suivants: P1: "un polymère cationique", P2: "un polymère anionique", P3: "une dispersion aqueuse de polyuréthane filmogène". En outre, les revendications 4-36 ont trait à une composition et son utilisation définis (entre autres) au moyen du paramètre P4: "un film ayant une dureté allant de 10 secondes à 200 secondes".

L'utilisation de ces paramètres est considérée, dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 84 CBE. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux exemples spécifiques des polymères cationiques mentionnés dans la description p. 11, ligne 6 - p. 19, ligne 34, les exemples spécifiques des polymères anioniques mentionnés dans la description, p.4 ligne 5 - p.9, ligne 25, les exemples spécifiques des dispersion aqueuses de polyuréthanes filmogènes mentionnés dans la description p.3, lignes 1-7, compte tenu de l'idée générale sous-jacente à la demande.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT PARTIEL  
DE RECHERCHE EUROPEENNE**

Numéro de la demande

EP 00 40 1663

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	US 5 753 245 A (FOWLER TIMOTHY JOHN ET AL) 19 mai 1998 (1998-05-19)  * abrégé * * colonne 2, ligne 36 - ligne 50 * * colonne 5, ligne 6 - ligne 11 * * colonne 10, ligne 46 - colonne 11, ligne 6 * * colonne 14, ligne 36 - ligne 39 * * exemple 2 * * colonne 16, ligne 32 - ligne 39 *  A	1,7-10, 17-19, 28,29, 31-34	
A	DE 197 54 270 A (WELLA AG) 24 juin 1999 (1999-06-24)  * abrégé * * page 2, ligne 39 - ligne 48 * * page 2, ligne 63 - page 3, ligne 3 * * page 3, ligne 50 - ligne 55 * * exemple 4 * * revendications *  A	1,2,18, 19,28, 33,34	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	EP 0 923 930 A (OREAL) 23 juin 1999 (1999-06-23) * abrégé * * page 4, ligne 32 - ligne 44 * * page 5, ligne 1 - ligne 6 *  A	1-7	
A	WO 97 32566 A (OREAL) 12 septembre 1997 (1997-09-12) * abrégé * * page 1, ligne 39 - ligne 43 * * page 2, ligne 23 - ligne 24 * * page 2, ligne 35 - page 3, ligne 12 * * exemple 2 *  -/-	1-7	



Office européen  
des brevets

**RAPPORT PARTIEL  
DE RECHERCHE EUROPEENNE**

Numéro de la demande  
EP 00 40 1663

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.)
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.)
D, A	<p>FR 2 528 699 A (OREAL) 23 décembre 1983 (1983-12-23)</p> <p>* page 1, alinéa 7 *  * page 2, alinéa 3 *  * page 2, alinéa 7 - alinéa 9 *  * page 5, alinéa 3 *  * page 8, alinéa 2 *  * page 13, alinéa 5 - alinéa 6 *  * page 14, alinéa 9 - page 16, alinéa 3 *  * page 20, alinéa 5 - alinéa 6 *  * page 23, alinéa 1 *  * page 23, alinéa 5 - alinéa 6 *  * page 24, alinéa 3 *  * exemples 1,2 *  * revendications *</p>	8-10, 15-21, 23,28, 29,31-36	
A	<p>FR 2 739 288 A (OREAL) 4 avril 1997 (1997-04-04)</p> <p>* abrégé *  * page 7, ligne 45 - page 8, ligne 39 *  * revendications 1,19-29 *</p>	11-14	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 00 40 1663

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-10-2000

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5753215	A	19-05-1998	FR	2706126 A	16-12-1994
			AT	173156 T	15-11-1998
			CA	2125361 A	09-12-1994
			DE	69414462 D	17-12-1998
			DE	69414462 T	10-06-1999
			EP	0628304 A	14-12-1994
			ES	2126078 T	16-03-1999
			JP	2603441 B	23-04-1997
			JP	7048231 A	21-02-1995
EP 0637600	A	08-02-1995	FR	2708615 A	10-02-1995
			AT	151443 T	15-04-1997
			CA	2129387 A	05-02-1995
			DE	69402485 D	15-05-1997
			DE	69402485 T	27-11-1997
			DK	637600 T	20-10-1997
			ES	2102164 T	16-07-1997
			GR	3024033 T	31-10-1997
			JP	3020813 B	15-03-2000
			JP	7149866 A	13-06-1995
			US	6106813 A	22-08-2000
US 5753245	A	19-05-1998	US	5720961 A	24-02-1998
			AU	705449 B	20-05-1999
			AU	3330095 A	22-03-1996
			CA	2198475 A	07-03-1996
			CN	1159159 A	10-09-1997
			CZ	9700547 A	13-08-1997
			EP	0777464 A	11-06-1997
			JP	10505061 T	19-05-1998
			WO	9606595 A	07-03-1996
DE 19754270	A	24-06-1999	EP	0925774 A	30-06-1999
EP 0923930	A	23-06-1999	FR	2772599 A	25-06-1999
			BR	9805635 A	13-06-2000
			CN	1231166 A	13-10-1999
			JP	3016772 B	06-03-2000
			JP	11246352 A	14-09-1999
			PL	330396 A	21-06-1999
WO 9732566	A	12-09-1997	FR	2745494 A	05-09-1997
			AT	175109 T	15-01-1999
			BR	9707855 A	27-07-1999
			CA	2199053 A	04-09-1997
			CN	1212617 A	31-03-1999

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 00 40 1663

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-10-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9732566 A		DE 69700082 D DE 69700082 T EP 0793957 A ES 2129998 T JP 11507396 T PL 328600 A US 6010686 A	11-02-1999 27-05-1999 10-09-1997 16-06-1999 29-06-1999 01-02-1999 04-01-2000
FR 2528699 A	23-12-1983	LU 84210 A AT 395676 B AT 221083 A AU 559588 B AU 1586183 A BE 897050 A CA 1208832 A CH 658186 A DE 3321650 A GB 2123290 A, B IT 1162880 B JP 1764896 C JP 4045484 B JP 59007107 A NL 8302171 A US 4871536 A	07-03-1984 25-02-1993 15-07-1992 12-03-1987 22-12-1983 15-12-1983 29-07-1986 31-10-1986 22-12-1983 01-02-1984 01-04-1987 11-06-1993 27-07-1992 14-01-1984 16-01-1984 03-10-1989
FR 2739288 A	04-04-1997	DE 69600214 D DE 69600214 T EP 0773016 A JP 3004210 B JP 9110633 A US 6011126 A	07-05-1998 22-10-1998 14-05-1997 31-01-2000 28-04-1997 04-01-2000

EPO FORM P040

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82